

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11258801
PUBLICATION DATE : 24-09-99

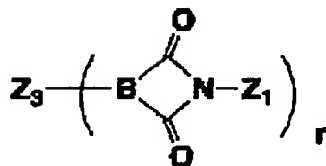
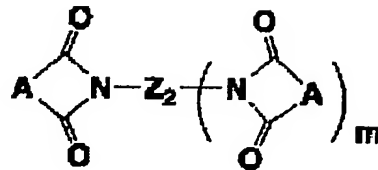
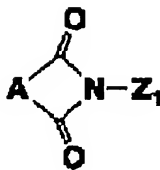
APPLICATION DATE : 16-03-98
APPLICATION NUMBER : 10065598

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : KONDO SHUNICHI;

INT.CL. : G03F 7/038 G03F 7/038 H01L 21/027
// C08K 5/3412 C08L 35/00
C08L101/02

TITLE : NEGATIVE RESIST COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the negative resist composition suitable for use of light from a ≤ 220 nm exposure light source, especially, ArF excimer laser beams (193 nm) by incorporating specified compounds and resin.

SOLUTION: This negative resist composition contains the compound to be allowed to produce an acid by irradiation with activated rays or radiation and the resin having polycyclic alicyclic group and a hydroxyl group and at least one kind of cyclic imido compound represented by the formula in which A is a divalent alkylene group or the like optionally having a hetero atom; B is an optionally substituted trivalent alkylene group or the like; Z_1 is an H atom or the like; Z_2 is an optionally substituted $(m+1)$ -valent alkylene group or the like; Z_3 is an optionally substituted n -valent alkylene group or the like; (m) is an integer of ≥ 1 ; and (n) is an integer of ≥ 2 . The resin having polycyclic alicyclic groups and a hydroxyl group has a ≥ 5 C bicyclo group or the like as the polycyclic alicyclic group.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-258801

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/038

6 0 1

G 0 3 F 7/038

6 0 1

5 0 4

5 0 4

H 0 1 L 21/027

C 0 8 K 5/3412

// C 0 8 K 5/3412

C 0 8 L 35/00

C 0 8 L 35/00

101/02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-65598

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月16日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ十分な経時保存安定性を有するネガ型レジスト組成物を提供すること。

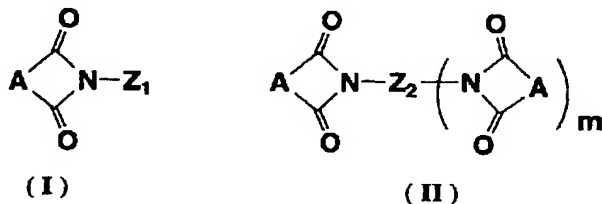
【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、多環型の脂環式基とヒドロキシ基を有する樹脂、環状イミド化合物を含有するネガ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 多環型の脂環式基とヒドロキシ基を有する樹脂、及び(C) 環状イミド化合物を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (C) 成分が、下記一般式(I)、(II)、及び(III)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の環状イミド化合物であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

【化1】



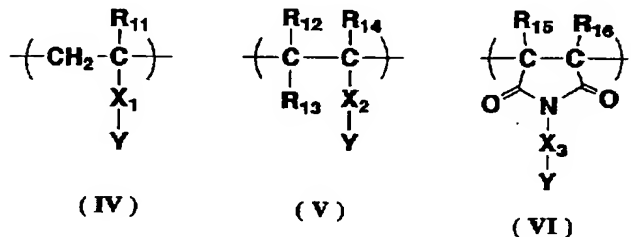
一般式(I)、(II)、及び(III)中; Aは、ヘテロ原子を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基を表す。Bは、ヘテロ原子を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい、3価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基を表す。Z₁は、水素原子、-OH、-O-R₁、-O-SO₂-R₂、-O-CO-R₃、-O-CO-O-R₄、又は-O-CO-NH-R₅を表す。ここで、R₁~R₅は、各々独立に置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基を表す。Z₂は、置換基を有していてもよい、(m+1)価のアルキレン基、アルケニレン基あるいはシクロアルキレン基、-O-R₆ (-O-) m、-O-SO₂-R₇ (-SO₂-O-) m、-O-CO-R₈ (-CO-O-) m、-O-CO-O-R₉ (-O-CO-O-) m、又は-O-CO-NH-R₁₀ (-NH-CO-O-) mを表す。ここで、R₆~R₁₀は、各々独立に置換基を有していてもよい、(m+1)価のアルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。Z₃は、置換基を有していてもよい、n価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。mは1以上の整数を表す。nは2以上の整数を表す。また一般式(III)の複数のBとZ₃が2箇所以上で結合して3~10個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。

【請求項3】 (B) 成分の樹脂が、更にカルボキシ基

を有する樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項4】 (B) 成分の樹脂が、一般式(IV)、(V)、及び(VI)で表される多環型の脂環式基を有する繰り返し構造単位からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位と、ヒドロキシ基を有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

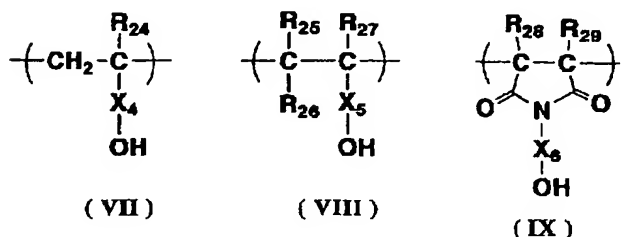
【化2】



一般式(IV)~(VI)中; R₁₁、R₁₂、R₁₄~R₁₆は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₁₃は、シアノ基、-CO-O-R₁₇又は-CO-NR₁₈R₁₉を表す。X₁~X₃は、各々独立に、単結合、もしくは-O-、-SO₂、-O-CO-R₂₀、-CO-O-R₂₁、-CO-NR₂₂-R₂₃、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基の単独もしくはこれを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。Yは、多環型の脂環式基を表す。R₁₇は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₈~R₁₉、R₂₂は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₈とR₁₉が結合して環を形成してもよい。R₂₀、R₂₁、R₂₃は、各々独立に、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基あるいはシクロアルキレン基を表す。

【請求項5】 (B) 成分の樹脂が、下記一般式(VII)、(VIII)及び(IX)で表されるヒドロキシ基を有する繰り返し構造単位からなる群の少なくとも1種の構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【化3】

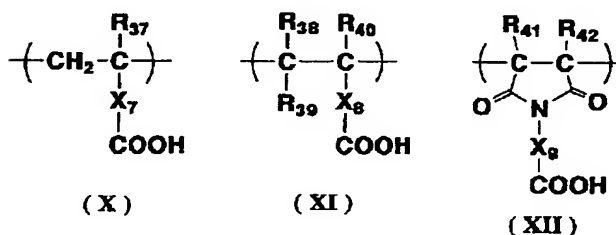


一般式(VII)~(IX)中; R₂₄、R₂₅、R₂₇~R₂₉は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ

基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{26} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{30}$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$ を表す。 $X_4\sim X_6$ は、各々独立に、単結合、あるいは $-\text{CO}-\text{R}_{33}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{34}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{35}-\text{R}_{36}-$ 、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基の単独もしくはこれを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。ここで、 R_{30} は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また R_{31} と R_{32} が結合して環を形成してもよい。 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{36} は、単結合、あるいはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【請求項6】 (B)成分の樹脂が、一般式(X)、(XI)、及び(XII)で表されるカルボキシ基を有する繰り返し構造単位からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1～5のネガ型レジスト組成物。

【化4】



一般式(X)～(XII)中; R_{37} 、 R_{38} 、 $R_{40}\sim R_{42}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{39} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{43}$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$ を表す。 $X_7\sim X_9$ は、各々独立に、単結合、あるいは $-\text{CO}-\text{R}_{46}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{48}-\text{R}_{49}-$ 、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基の単独もしくはこれを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。ここで、 R_{43} は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{48} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また R_{44} と R_{45} が結合して環を形成してもよい。 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{49} は、各々独立に、単結合、あるいはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【請求項7】 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光が使用されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるネガ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは220nm以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なネガ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】同様に、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、特開平5-181279号、Polym.Eng.Sce.,23巻、1012頁(1983);ACS.Sym.242巻、11頁(1984);Semiconductor World 1987年、11月号、91頁;Macromolecules,21巻、1475頁(1988);SPIE,920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、特開平4-211258号、同6-65333号等に記載されているt-ブチルエーテル化合物

との組み合わせ系等が挙げられる。

【0005】これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となり得る。

【0006】一方同様に、光発生した酸触媒による架橋反応を利用したネガ型の化学増幅系についても検討されている。このような例として、例えば特開平4-226458号、同4-291258号、同4-291259号、同4-291260号、同4-291261号、同4-314055号、同4-358155号、同4-367864号、同4-367865号、同5-5991号、同5-67431号、同5-88366号、同5-113666号、同5-134411号、同5-134412号、同5-173333号、同5-210239号、同5-233706号、同5-281715号、同5-313370号、同6-3825号、同6-43647号、同6-67413号、同6-67431号、同6-19137号、同6-130666号、同6-138651号、同6-138660号、同6-194838号、同6-214392号、同6-214393号、同6-236024号、同7-33855号、同7-134412号、同7-140660号、同7-181678号、同7-244378号、同7-295220号、同8-29981号、同8-152717号、同8-166870号、同8-184966号、同8-240911号、同8-292559号、同8-292564号、同8-339087号等の明細書に記載されている内容を挙げることができる。

【0007】しかし、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また193nm領域の吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357 (1991). に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。これに対し、脂環式基を有するポリマーが、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1672, 66 (1992). で報告され、ポジ型の感光系については近年、同ポリマーの利用が精力的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-3

24494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号、同8-259626号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。

【0008】一方、ネガ型の感光系においては、193nm領域の吸収低減と耐ドライエッチング性を両立させた安定な系は今だ達成されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、220nm以下の露光光源、特にArFエキシマレーザー光(193nm)の使用に好適なネガ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、更に十分な耐ドライエッチング性を有し、且つ保存経時での十分な安定性を有するネガ型レジスト組成物を提供することである。

【0010】

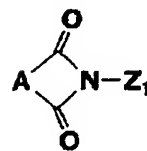
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の脂環基及びヒドロキシ基を有する樹脂と、環状イミド化合物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成である。

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 多環型の脂環式基とヒドロキシ基を有する樹脂、及び(C) 環状イミド化合物を含有することを特徴とするネガ型レジスト組成物。

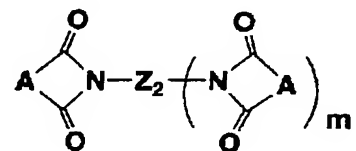
(2) (C) 成分が、下記一般式(I)、(II)、及び(III)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の環状イミド化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のネガ型レジスト組成物。

【0011】

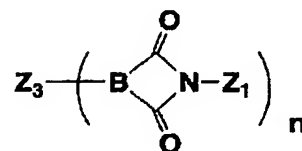
【化5】



(I)



(II)



(III)

【0012】一般式(I)、(II)、及び(III)中；Aは、ヘテロ原子を含んでもよく、また置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン

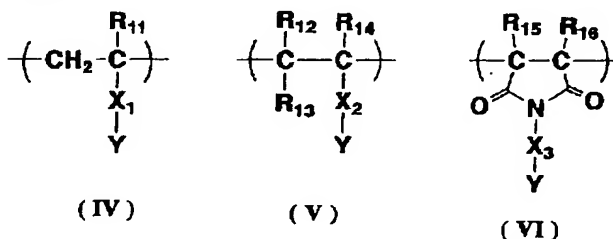
基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基を表す。Bは、ヘテロ原子を含んでいてもよい、また置換基を有していてもよい、3価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基を表す。Z₁は、水素原子、-OH、-O-R₁、-O-SO₂-R₂、-O-CO-R₃、-O-CO-O-R₄、又は-O-CO-NH-R₅を表す。ここで、R₁~R₅は、各々独立に置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基を表す。Z₂は、置換基を有していてもよい、(m+1)価のアルキレン基、アルケニレン基あるいはシクロアルキレン基、-O-R₆ (-O-) m、-O-SO₂-R₇ (-SO₂-O-) m、-O-CO-R₈ (-CO-O-) m、-O-CO-O-R₉ (-O-CO-O-) m、又は-O-CO-NH-R₁₀ (-NH-CO-O-) mを表す。ここで、R₆~R₁₀は、各々独立に置換基を有していてもよい、(m+1)価のアルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。Z₃は、置換基を有していてもよい、n価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。mは1以上の整数を表す。nは2以上の整数を表す。また一般式(III)の複数のBとZ₃が2箇所以上で結合して3~10個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。

【0013】(3) (B)成分の樹脂が、更にカルボキシ基を有する樹脂であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のネガ型レジスト組成物。

(4) (B)成分の樹脂が、一般式(IV)、(V)、及び(VI)で表される多環型の脂環式基を有する繰り返し構造単位からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位と、ヒドロキシ基を有することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0014】

【化6】



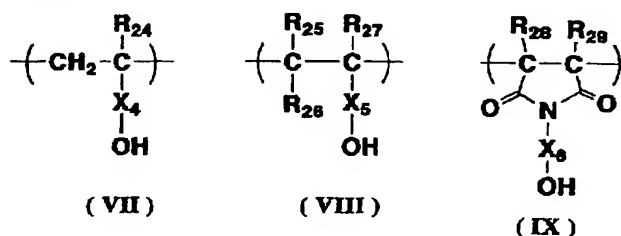
【0015】一般式(IV)~(VI)中；R₁₁、R₁₂、R₁₄~R₁₆は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₁₃は、シアノ基、-CO-OR₁₇又は-CO-NR₁₈R₁₉を表す。X₁~X₃は、各々独立に、単結合、もしくは-O-、-SO₂-、-O-CO-R₂₀-、-CO-O-R₂₁-、-CO-NR₂₂-R₂₃-、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基の単独もしくはこれを2つ以上組み合わせ

せた2価の基を表す。Yは、多環型の脂環式基を表す。R₁₇は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₈~R₁₉、R₂₂は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₈とR₁₉が結合して環を形成してもよい。R₂₀、R₂₁、R₂₃は、各々独立に、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基あるいはシクロアルキレン基を表す。

【0016】(5) (B)成分の樹脂が、下記一般式(VII)、(VIII)及び(IX)で表されるヒドロキシ基を有する繰り返し構造単位からなる群の少なくとも1種の構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0017】

【化7】

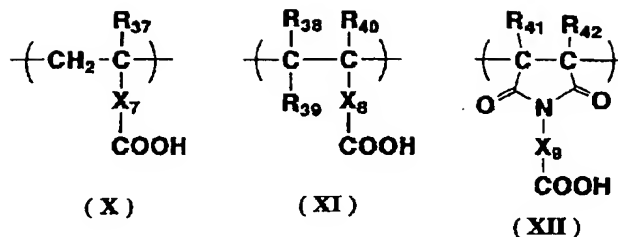


【0018】一般式(VII)~(IX)中；R₂₄、R₂₅、R₂₇~R₂₉は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₂₆は、シアノ基、-CO-OR₃₀、-CO-NR₃₁R₃₂を表す。X₄~X₆は、各々独立に、単結合、あるいは-CO-OR₃₃-、-CO-O-R₃₄-、-CO-NR₃₅-R₃₆-、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基の単独もしくはこれを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。ここで、R₃₀は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₃₁、R₃₂、R₃₅は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。またR₃₁とR₃₂が結合して環を形成してもよい。R₃₃、R₃₄、R₃₆は、単結合、あるいはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【0019】(6) (B)成分の樹脂が、一般式(X)、(XI)、及び(XII)で表されるカルボキシ基を有する繰り返し構造単位からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位を含有する樹脂であることを特徴とする前記(1)~(5)のネガ型レジスト組成物。

【0020】

【化8】



【0021】一般式(X)～(XII)中; R_{37} 、 R_{38} 、 $\text{R}_{40} \sim \text{R}_{42}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{39} は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{43}$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$ を表す。 $\text{X}_7 \sim \text{X}_9$ は、各々独立に、単結合、あるいは $-\text{CO}-\text{R}_{46}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{47}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{48}-\text{R}_{49}-$ 、置換基を有していてもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基の単独もしくはこれを2つ以上組み合わせた2価の基を表す。ここで、 R_{43} は、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{48} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また R_{44} と R_{45} が結合して環を形成してもよい。 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{49} は、各々独立に、単結合、あるいはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表す。

【0022】(7) 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光が使用されることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【0023】本発明(C)の環状イミド化合物は、酸触媒下効率良く本発明(A)の樹脂と架橋し、アルカリ現像液に対し不溶化する。従って、露光によりネガ画像が形成する。本発明(A)の樹脂は多環型の脂環基を有するため、220nm以下の吸収が低く、特にArFエキシマーレーザー光(193nm)における吸収は小さい。また耐ドライエッチング性についても十分な特性を示す。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0025】[1] 本発明(B)における樹脂
本発明(B)の樹脂は多環型の脂環式基とヒドロキシ基を有する樹脂であり、好ましくは一般式(IV)、(V)、及び(VI)で表される多環型の脂環基を有する繰返し構造単位群から選択されるの少なくとも1種の構造単位とヒドロキシ基を有する樹脂である。また、本発明(B)の樹脂は、更にカルボキシ基を有することが好ましい。(B)の樹脂において、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基は、上記一般式(IV)、(V)又は(VI)で表される繰返し構造単位中に含まれてもよい

し、それらとは別の繰返し構造単位中に含まれてもよい。更にこれらのヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基の置換場所のうち複数の場所に含まれてもよい。ヒドロキシ基を有する構造単位としては、一般式(VII)、(VIII)又は(IX)で表される繰返し構造単位が好ましい。またカルボキシ基を有する構造単位としては、一般式(X)、(XI)又は(XII)で表される繰返し構造単位が好ましい。

【0026】前記一般式(IV)～(XII)における $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{14} \sim \text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{24} \sim \text{R}_{25}$ 、 $\text{R}_{27} \sim \text{R}_{29}$ 、 $\text{R}_{37} \sim \text{R}_{38}$ 、 $\text{R}_{40} \sim \text{R}_{42}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1～4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブromoエチル基等が挙げられる。

【0027】 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{19}$ 、 R_{22} 、 $\text{R}_{30} \sim \text{R}_{32}$ 、 R_{35} 、 $\text{R}_{43} \sim \text{R}_{45}$ 、 R_{48} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型や、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンチル基、σ-ピネル基、トリシクロデカニル基等の多環型のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。また R_{18} と R_{19} 、 R_{31} と R_{32} 、 R_{44} と R_{45} が各々結合し、窒素原子と共に環を形成してもよい。このような環としては、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の5～8員環が好ましい。

【0028】 $\text{X}_1 \sim \text{X}_9$ の2価のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。2価のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。2価のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ジシクロデカニレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデシレン基、アダマンチレン基、アンドロスタニレン基等の炭素数5～20個の単環又は多環のものが挙げられる。 $\text{R}_{20} \sim \text{R}_{21}$ 、 R_{23} 、 $\text{R}_{33} \sim \text{R}_{34}$ 、 R_{36} 、

$R_{46} \sim R_{47}$ 、 R_{49} の2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基としては、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基を有してもよい各々上記 $X_1 \sim X_9$ で示した基が挙げられる。

【0029】また上記置換基の好ましい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記 $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{22} 、 $R_{30} \sim R_{32}$ 、 R_{35} 、 $R_{43} \sim R_{45}$ 、 R_{48} のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

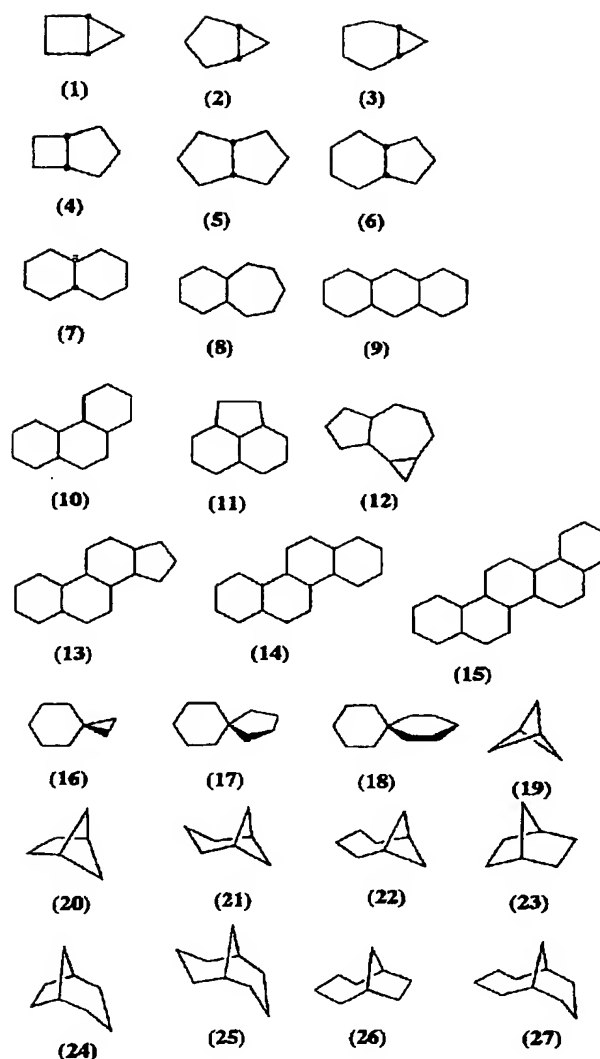
【0030】本発明（B）の樹脂に使用される多環型の脂環式基としては、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数5個以上のビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式基であり、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数6～30個、更に好ましくは置換基を有していてもよい炭素数7～25個の多環型の脂環式基を挙げることができる。

【0031】上記多環型の脂環式基の好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記 $R_{17} \sim R_{19}$ 、 R_{22} 、 $R_{30} \sim R_{32}$ 、 R_{35} 、 $R_{43} \sim R_{45}$ 、 R_{48} のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0032】本発明に用いられる多環型の脂環式基のうちの脂環式部分の代表的な構造としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

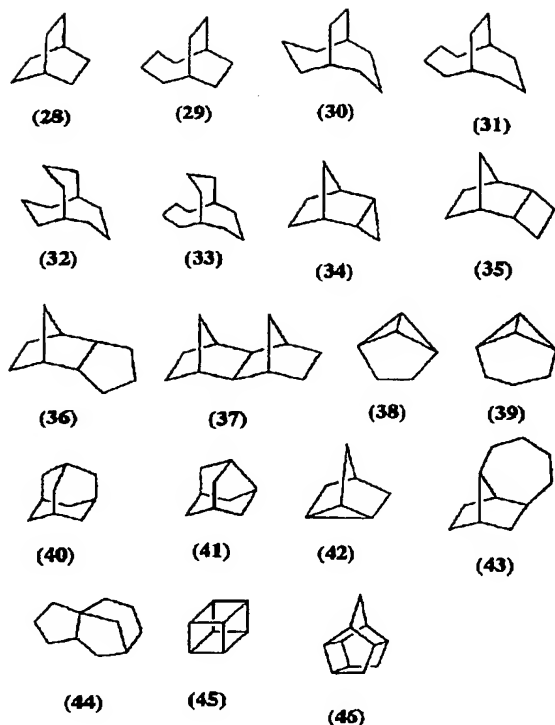
【0033】

【化9】



【0034】

【化10】

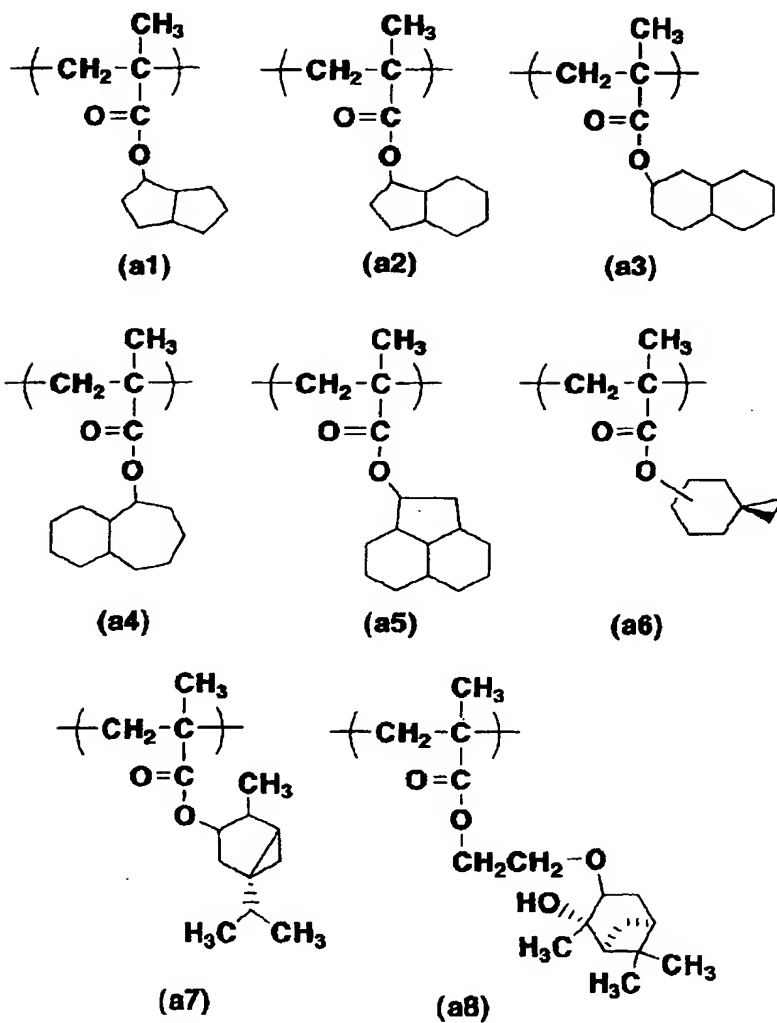


【0035】本発明の樹脂中における上記脂環式基を有する繰返し構造単位（好ましくは一般式（IV）～（V I）で表される繰返し構造単位）の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、樹脂中の全繰返し単位に対して20モル％以上含有することが好ましく、より好ましくは30～100モル％、更に好ましくは40～90モル％、特に好ましくは45～75モル％の範囲である。

【0036】以下に一般式（IV）～（VI）で表される繰返し構造単位的具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

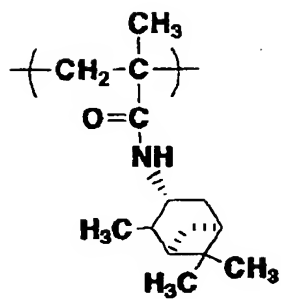
【0037】

【化11】

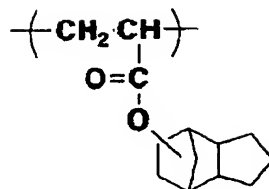


【0038】

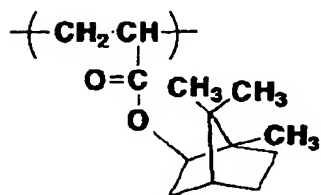
【化12】



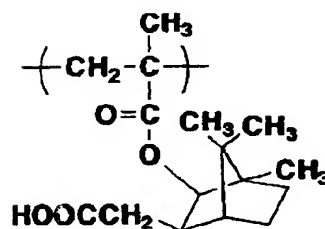
(a9)



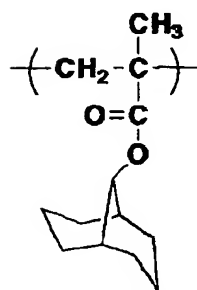
(a10)



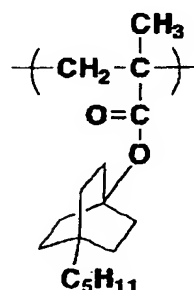
(a11)



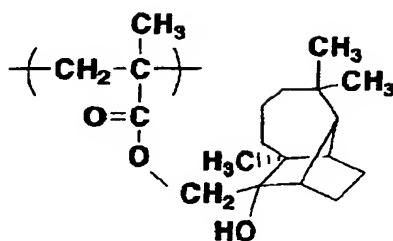
(a12)



(a13)



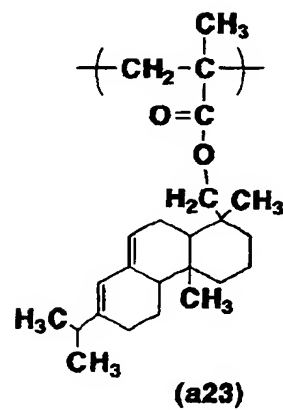
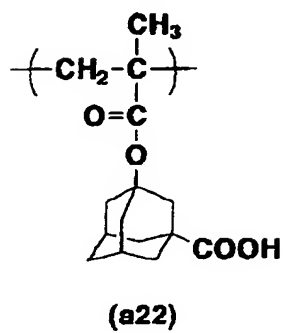
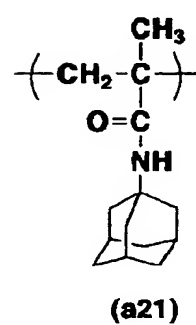
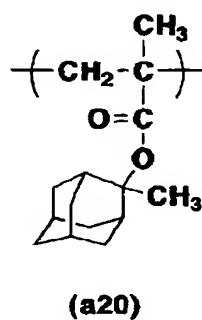
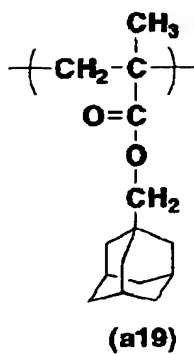
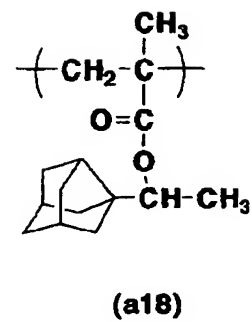
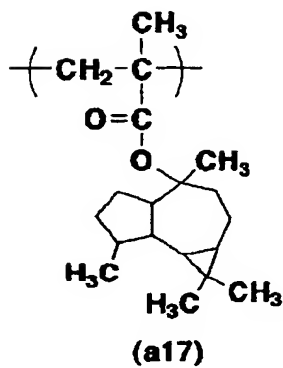
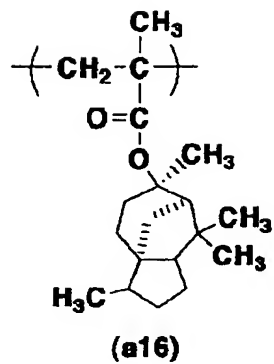
(a14)



(a15)

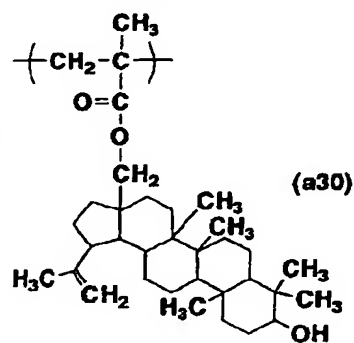
【0039】

【化13】

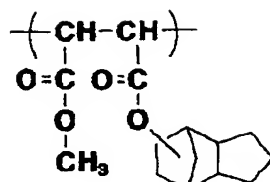


【0040】

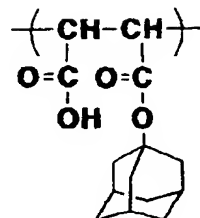
【化14】



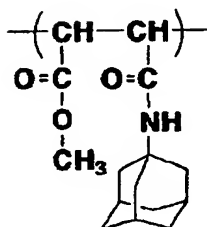
【化15】



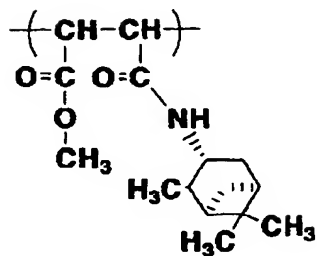
(a31)



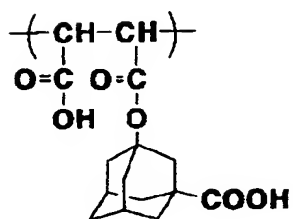
(a32)



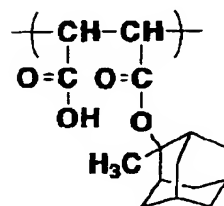
(a33)



(a34)



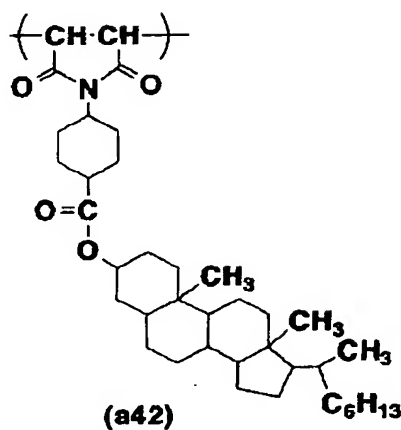
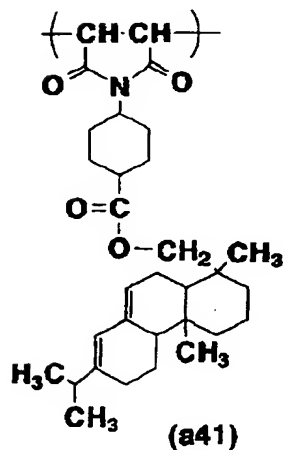
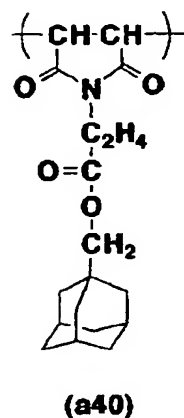
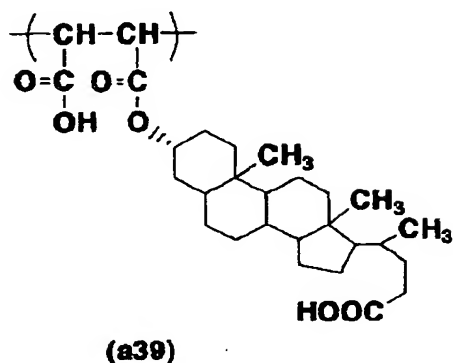
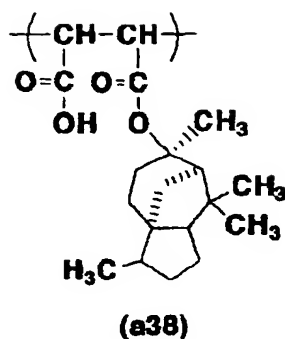
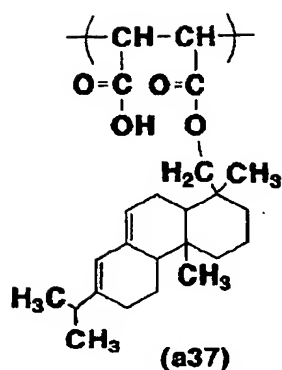
(a35)



(a36)

【0042】

【化16】

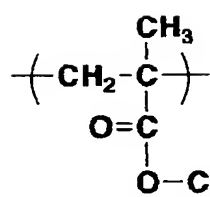


【0043】本発明(B)の樹脂中の上記ヒドロキシ基を有する繰返し構造単位、好ましくは一般式(VII)～(IX)で表される繰返し構造単位の含有量は、本発明(C)の環状イミド化合物の含有量に合わせ、更にアルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能の観点から調整されるが、樹脂中の全繰返し構造単位に対して好ましくは5～50モル%、より好ましくは10～40モル%、更に好ましくは10～30モル%の範囲である。ここで、このヒドロキシ基を有する繰返し構造単位の含

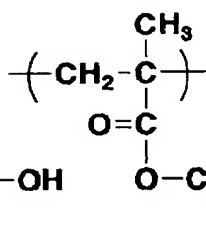
有量は、ヒドロキシ基を有する一般式(VII)～(IX)で表される繰返し構造単位を含めた樹脂中の全てのヒドロキシ基含有繰返し構造単位の量である。以下に、一般式(VII)～(IX)で表される繰返し構造単位の実例(b1)～(b29)を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0044】

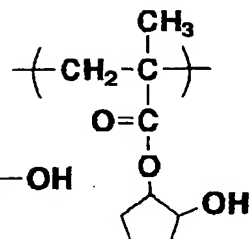
【化17】



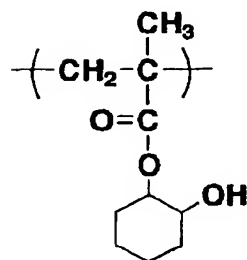
(b1)



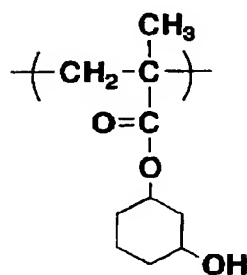
(b2)



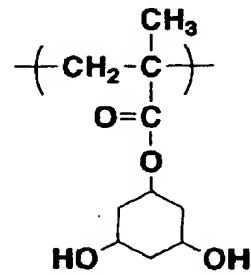
(b3)



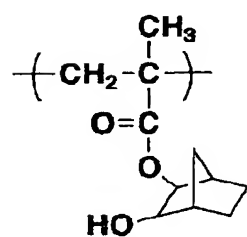
(b4)



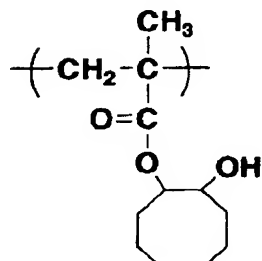
(b5)



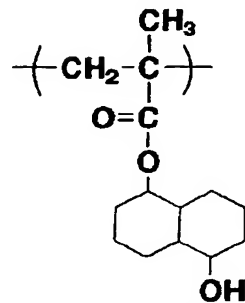
(b6)



(b7)



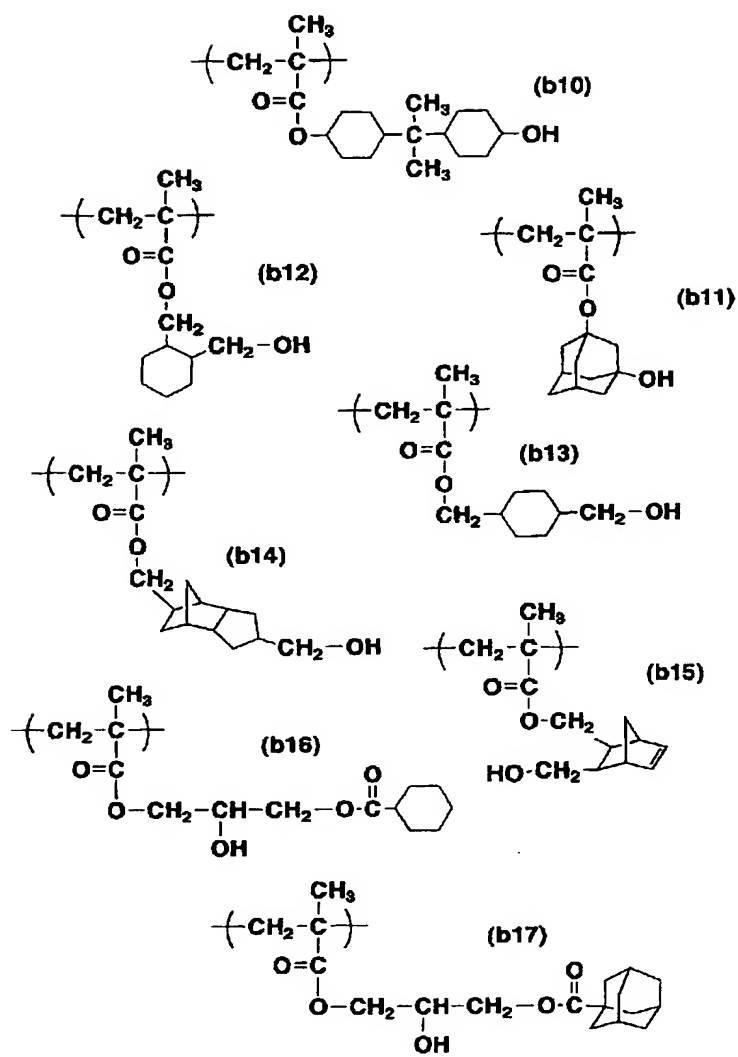
(b8)



(b9)

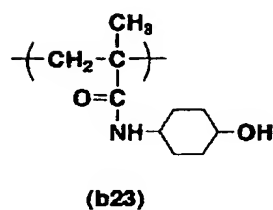
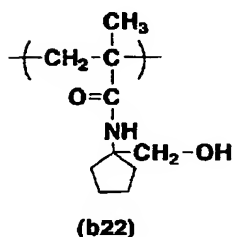
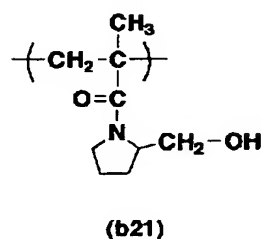
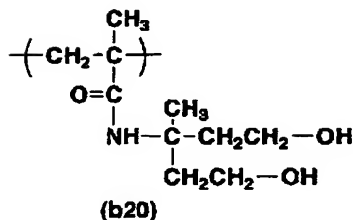
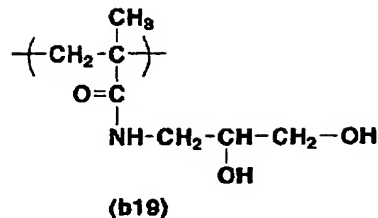
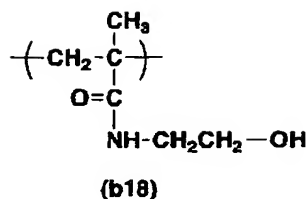
【 0 0 4 5 】

【 化 1 8 】

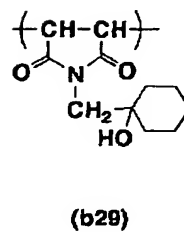
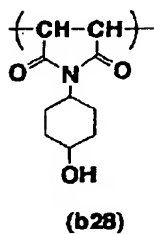
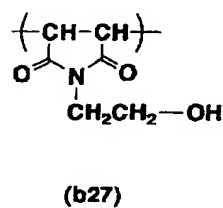
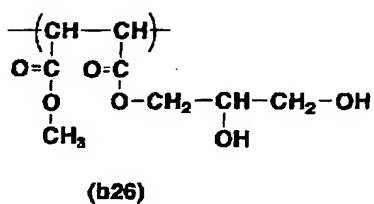
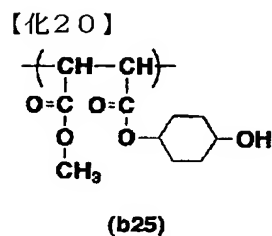
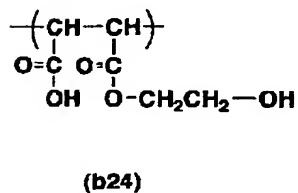


【0046】

【化19】



【0047】



【0048】本発明(B)の樹脂中に含有される上記カルボキシル基を有する繰り返し構造単位、好ましくは一般式(X)～(XII)で表される繰り返し構造単位の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能の

観点から調整されるが、樹脂中の全繰り返し構造単位に対して好ましくは0～60モル%、より好ましくは5～50モル%、更に好ましくは10～40モル%の範囲である。ここで、このカルボキシル基を有する繰り返し構

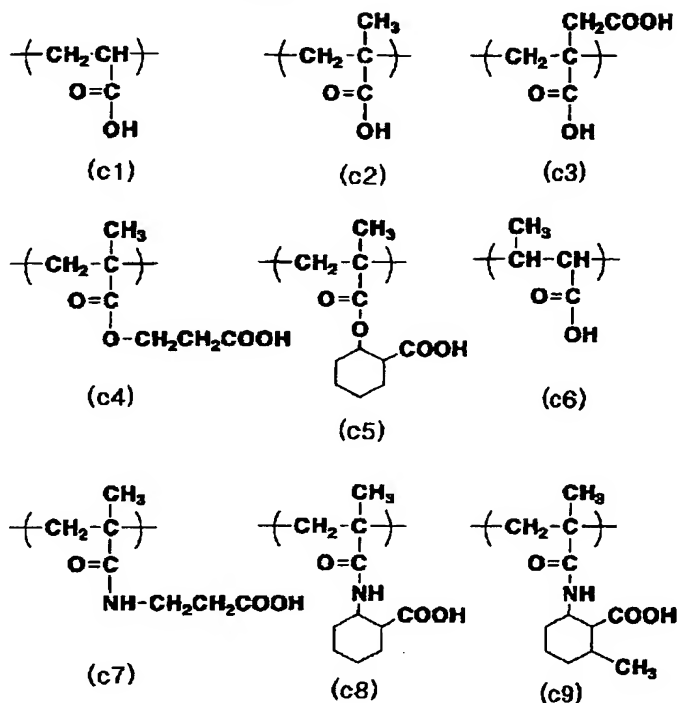
造単位の含有量は、カルボキシル基を有する一般式 (X) ~ (XII) で表される繰返し構造単位を含めた樹脂中の全てのカルボキシル基含有繰返し構造単位の量である。

【0049】以下に一般式 (X) ~ (XII) で表される

繰返し構造単位的具体例 (c1) ~ (c18) を示すが、これに限定されない。

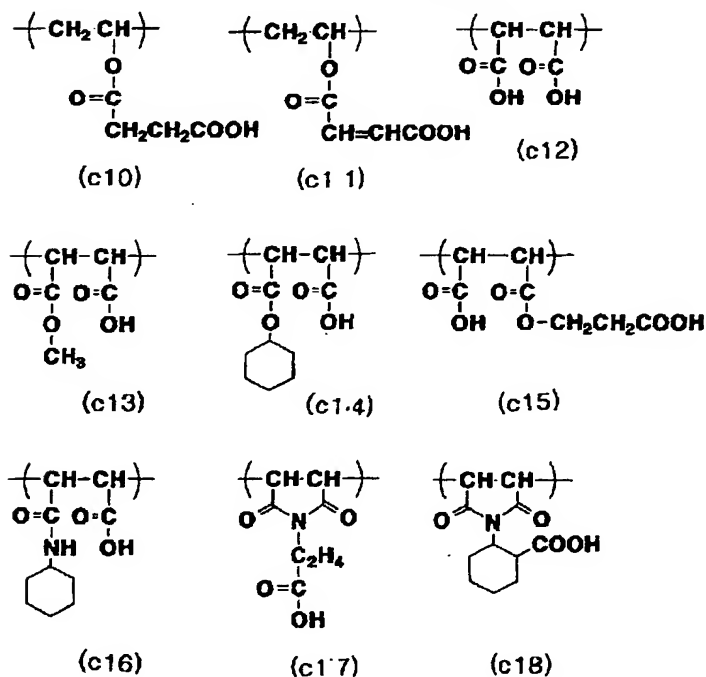
【0050】

【化21】



【0051】

【化22】



【0052】本発明の成分 (B) の樹脂の性能を向上させる目的で、同樹脂の220 nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の

重合性モノマーを共重合させても良い。使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド

類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0053】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 γ -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 γ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0054】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 γ -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 γ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチル

ヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 γ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N, N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0055】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0056】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0057】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重成分として好ましい。本発明における(B)樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0058】本発明の成分(B)の樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約10~40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を

添加し、必要に応じ加温して重合される。

【0059】本発明の成分(B)の樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~1,000,000、より好ましくは5,000~200,000、更に好ましくは20,000~100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。本発明において、上記(B)の樹脂の感光性組成物中の添加量としては、全固形分に対して50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。

【0060】[2]本発明(C)の環状イミド化合物
本発明(C)の環状イミド化合物は、一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物であることが好ましい。式中Aの2価のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数2~8個のものが挙げられる。2価のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2~6個のものが挙げられる。2価のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。2価のシクロアルケニレン基としては、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基等の炭素数5~10個のものが挙げられる。

【0061】Bの3価のアルキレン基、3価のアルケニレン基、3価のシクロアルキレン基、3価のシクロアルケニレン基としては、上記の2価のもので、1つの結合手が増えたものを挙げるができる。また、上記A、Bの定義における各置換基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。このようなヘテロ原子は、酸素原子、イオウ原子、窒素原子等を挙げるができる。

【0062】また、Z₂の(m+1)価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基としては、2価のものは上記のものが挙げられるが、2価を超えるものはその2価の基に、更に1つ以上の結合手を付けたものが挙げられる。Z₃のn価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基としては、2価のものは上記のものが挙げられるが、2価を超えるものはその2価の基に、更に1つ以上の結合手を付けたものが挙げられる。

【0063】R₁~R₅のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数

1～8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_6 \sim R_{10}$ の $(m+1)$ 価のアルキレン基、シクロアルキレン基としては、上記 Z_2 で挙げたものを挙げる事ができる。 m は、1以上の整数であり、好ましくは2～10、更に好ましくは2～5の整数である。 n は2以上の整数であり、好ましくは2～10、更に好ましくは2～5の整数である。

【0064】また上記置換基の好ましい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、上記 $R_1 \sim R_5$ のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等炭素数1～8個のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基が挙げられる。

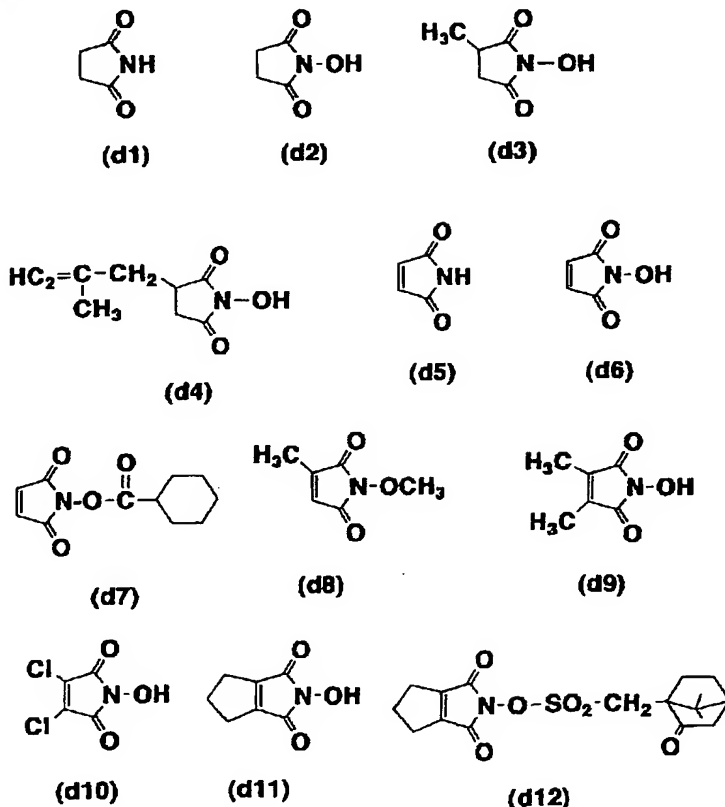
【0065】一般式(III)の複数の B と Z_3 が2箇所以上で結合して3～10個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成してもよい。そのような環構造としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、ジシクロオクタン、ジシクロデカン、トリシクロヘプタン、トリシクロオクタン、トリシクロデカン等の単環又は多環構造等が挙げられる。

【0066】本発明の組成物中に使用される化合物(C)の含有量は、本発明(B)の樹脂中のヒドロキシ基に合わせ調整され、更にアルカリ現像性、基板密着性、感度等の性能の観点から調製される。好ましくは全組成物の固形分に対し、3～50wt%、より好ましくは5～40wt%、更に好ましくは10～30wt%の範囲である。

【0067】以下に本発明(C)で使用される化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

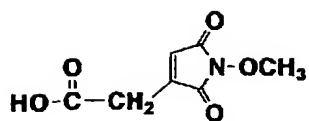
【0068】

【化23】

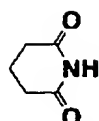


【0069】

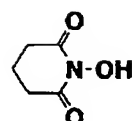
【化24】



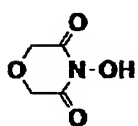
(d13)



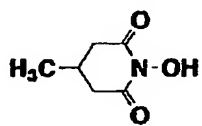
(d14)



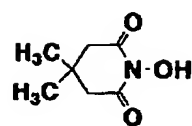
(d15)



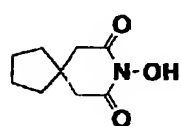
(d16)



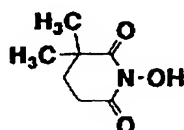
(d17)



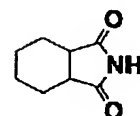
(d18)



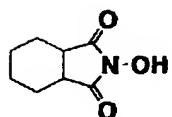
(d19)



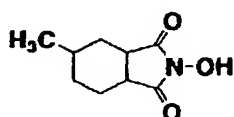
(d20)



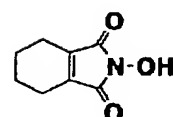
(d21)



(d22)



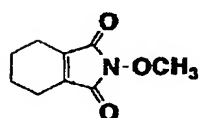
(d23)



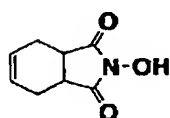
(d24)

【 0 0 7 0 】

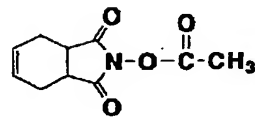
【 化 2 5 】



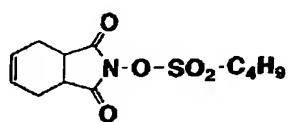
(d25)



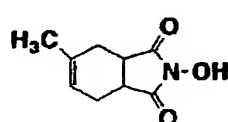
(d26)



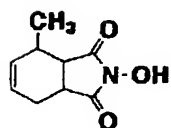
(d27)



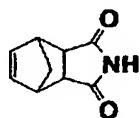
(d28)



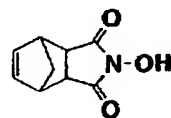
(d29)



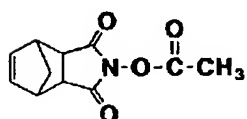
(d30)



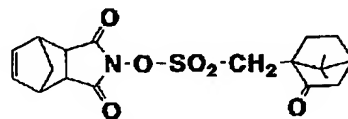
(d31)



(d32)

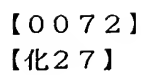


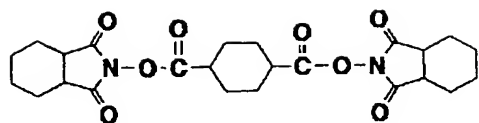
(d33)



(d34)

【化26】

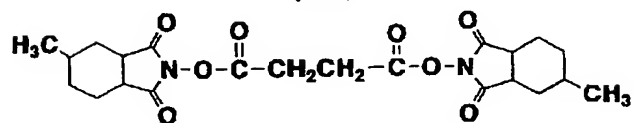




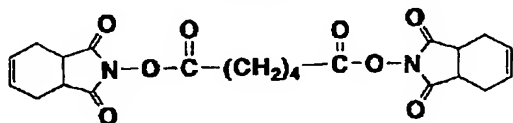
(d43)

【0073】

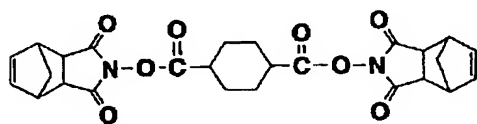
【化28】



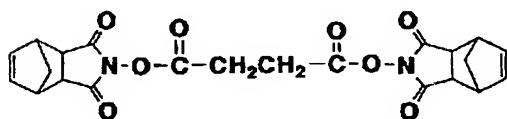
(d44)



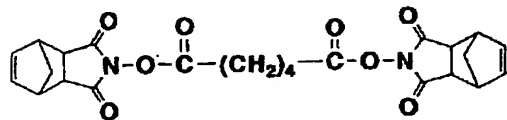
(d45)



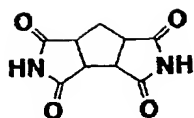
(d46)



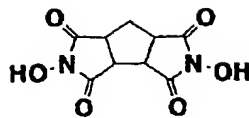
(d47)



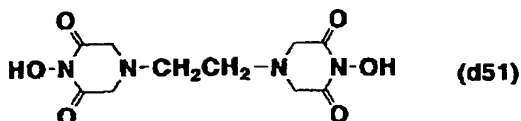
(d48)



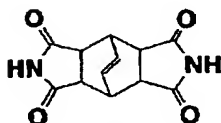
(d49)



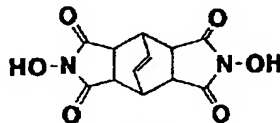
(d50)



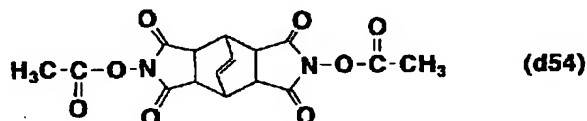
(d51)



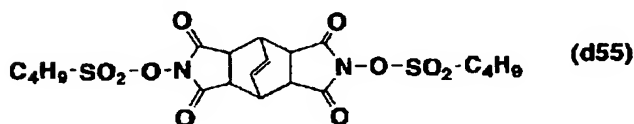
(d52)



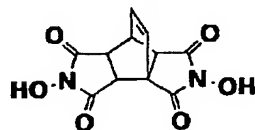
(d53)



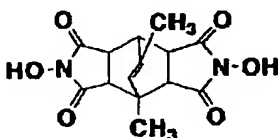
(d54)



(d55)



(d56)



(d57)

【0074】〔3〕本発明（A）における活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明で使用される（A）活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等を使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0075】たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. W.

att et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1986)、特開平2-1

61445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0076】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Ra-

pid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

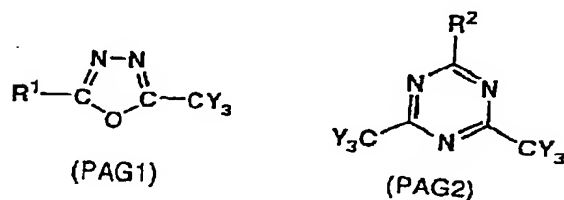
【0077】更にV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0078】上記(A)活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0079】

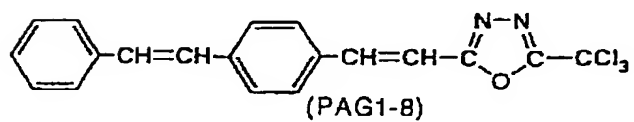
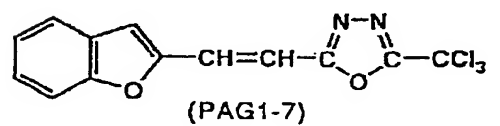
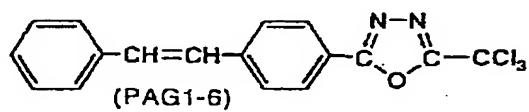
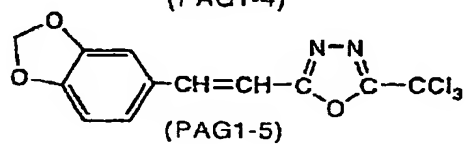
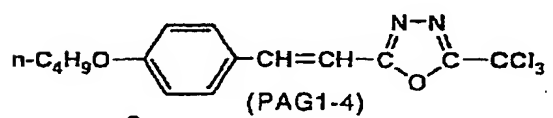
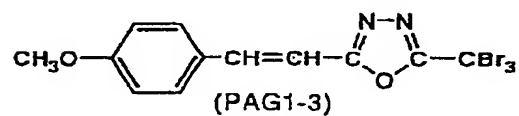
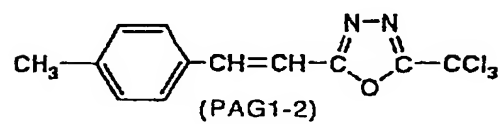
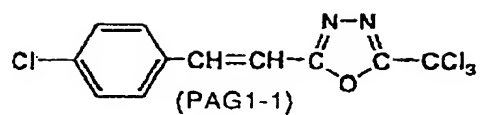
【化29】



【0080】式中、R¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、又は-CY₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

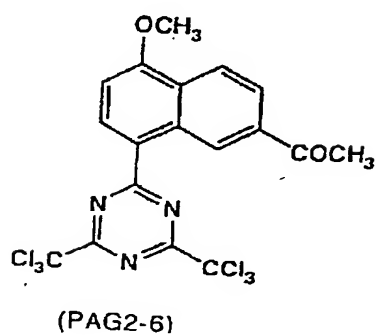
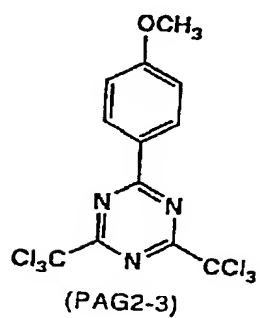
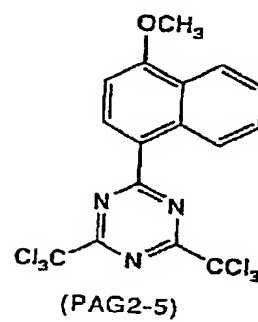
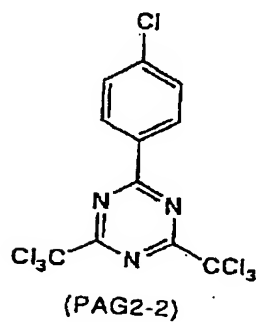
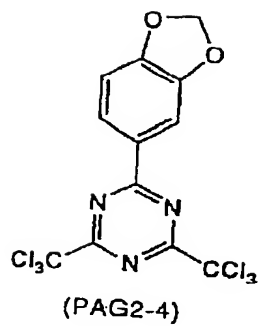
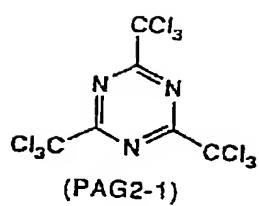
【0081】

【化30】



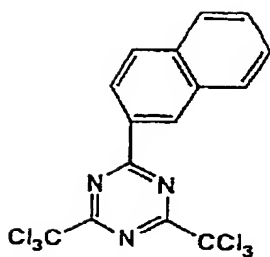
【0082】

【化31】

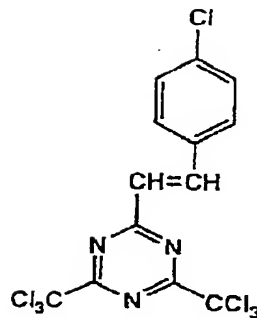


【0083】

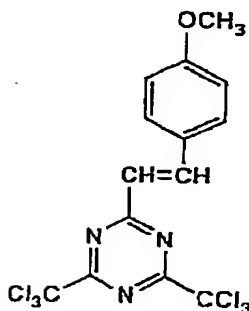
【化32】



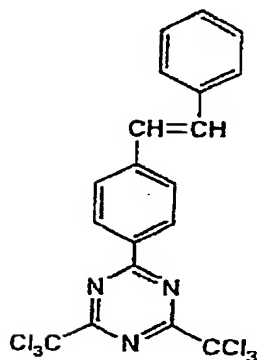
(PAG2-7)



(PAG2-9)



(PAG2-8)

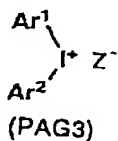


(PAG2-10)

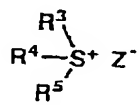
【0084】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0085】

【化33】



(PAG3)



(PAG4)

【0086】式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、同一又は異なって、置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0087】 R^3 、 R^4 、及び R^5 は、同一又は異なって、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。ここで、好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

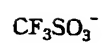
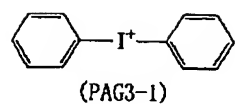
【0088】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン等のハロゲン置換ベンゼンスルホン酸アニオン、直鎖、分枝、又は環状のアルキル基、アルコキシ基置換のベンゼンスルホン酸アニオン、又は縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、更にスルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0089】また R^3 、 R^4 、 R^5 のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

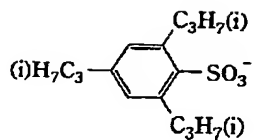
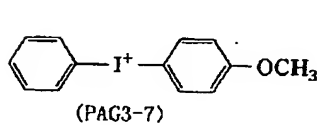
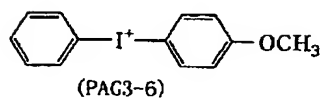
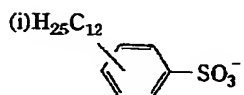
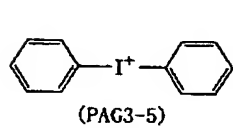
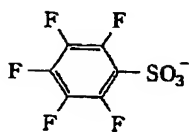
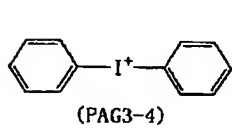
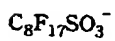
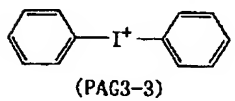
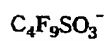
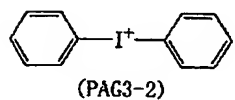
【0090】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

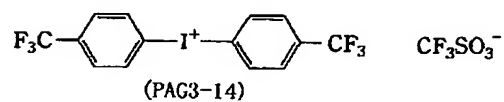
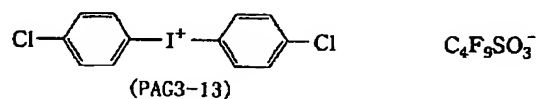
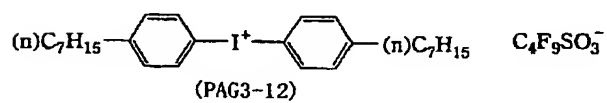
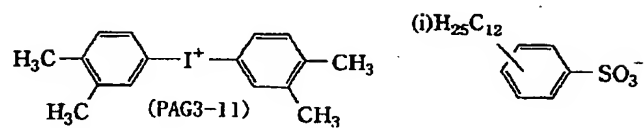
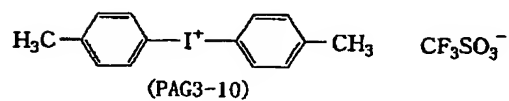
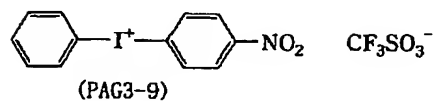
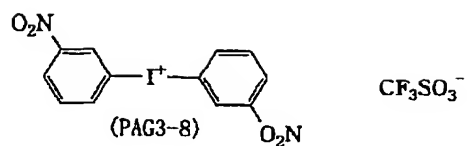
【0091】

【化34】



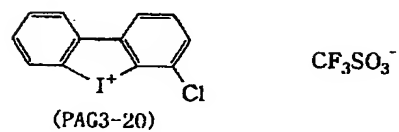
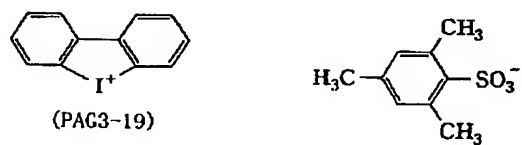
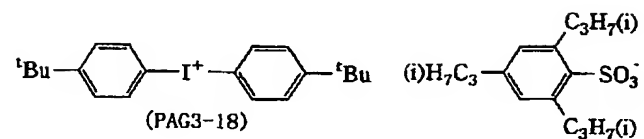
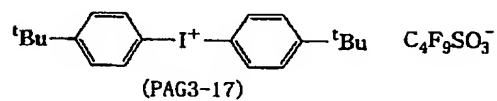
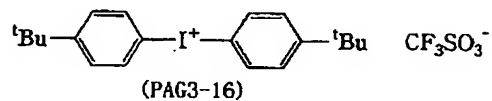
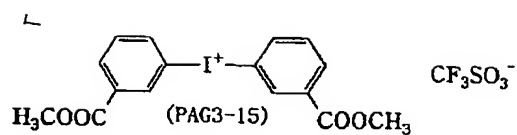
【0092】
【化35】





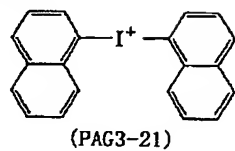
【0093】

【化36】



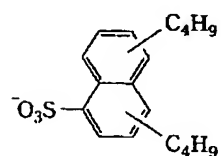
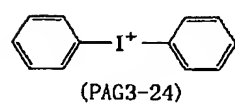
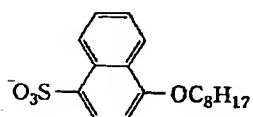
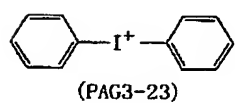
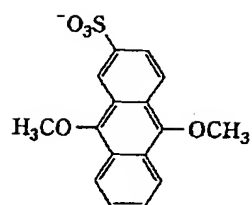
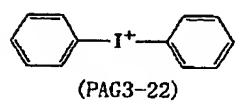
【0094】

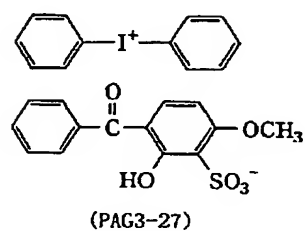
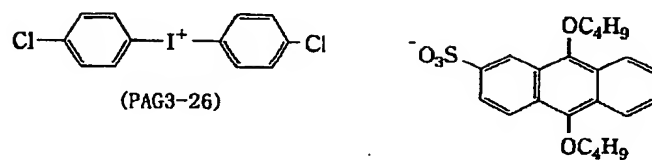
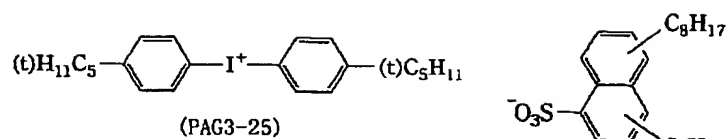
【化37】



【0095】

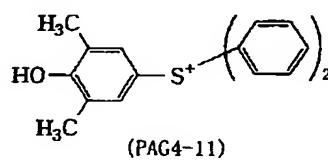
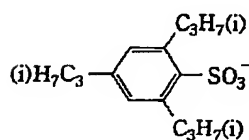
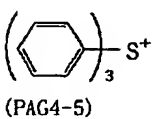
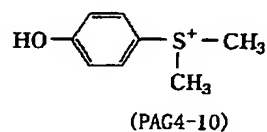
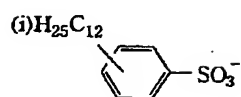
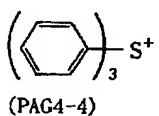
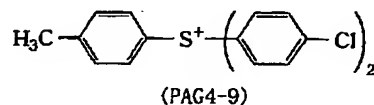
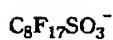
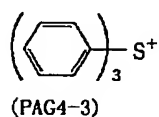
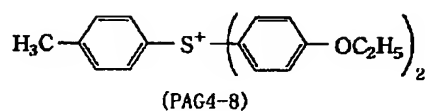
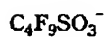
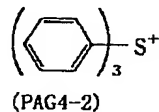
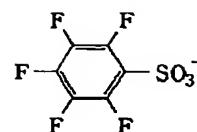
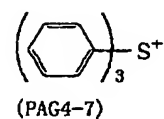
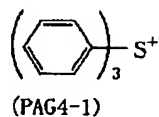
【化38】





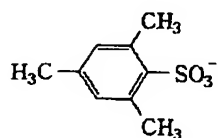
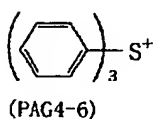
【0096】

【化39】



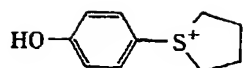
【0098】

【化41】

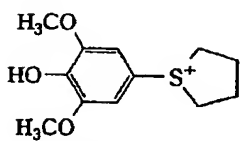
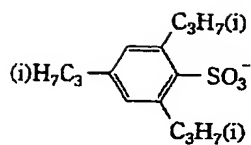


【0097】

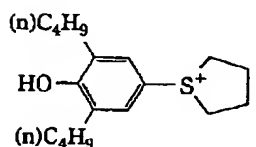
【化40】



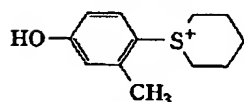
(PAG4-12)



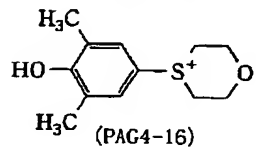
(PAG4-13)



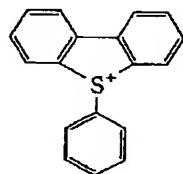
(PAG4-14)



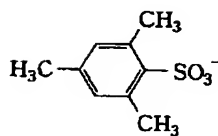
(PAG4-15)



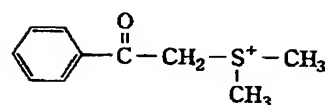
(PAG4-16)



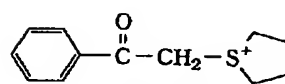
(PAG4-17)



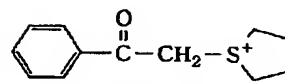
(PAG4-18)



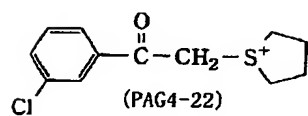
(PAG4-19)



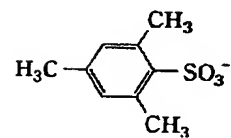
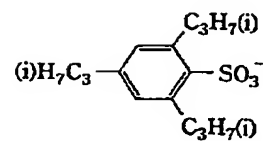
(PAG4-20)



(PAG4-21)



(PAG4-22)

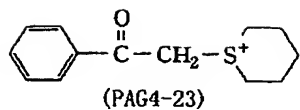


【0100】

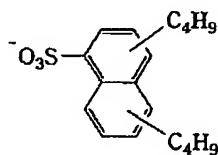
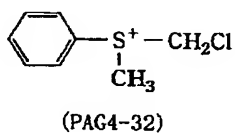
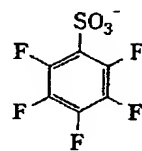
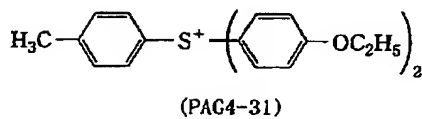
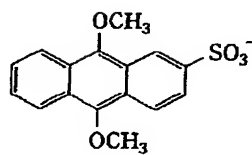
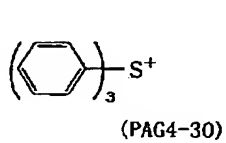
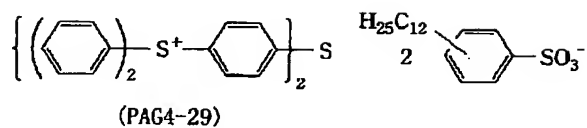
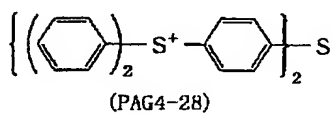
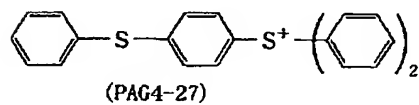
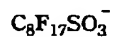
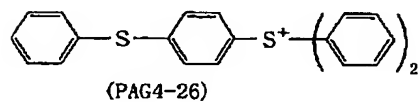
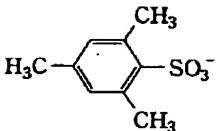
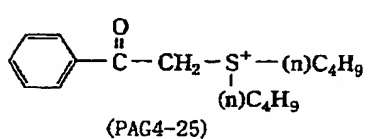
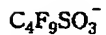
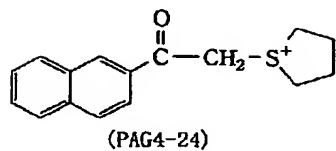
【化43】

【0099】

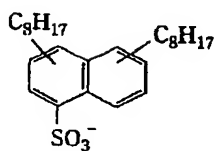
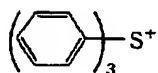
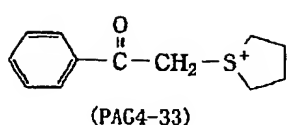
【化42】



【0101】
【化44】



【0102】
【化45】



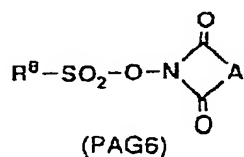
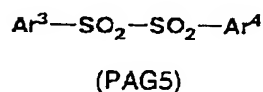
(PAG4-34)

【0103】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0104】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0105】

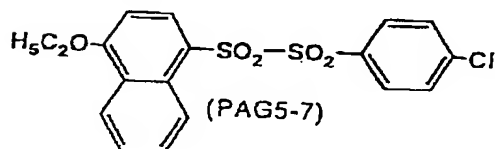
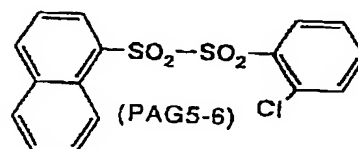
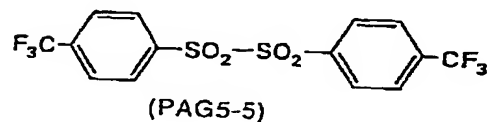
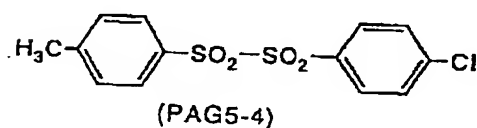
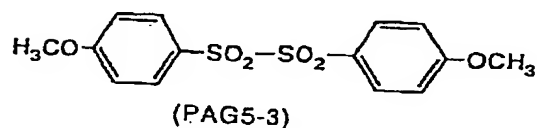
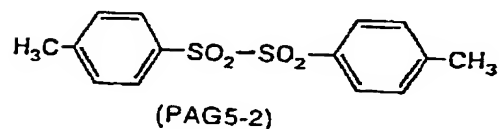
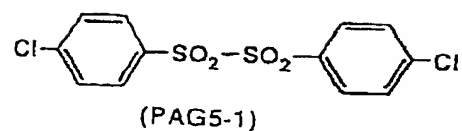
【化46】



【0106】式中 Ar³、Ar⁴ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R⁶ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

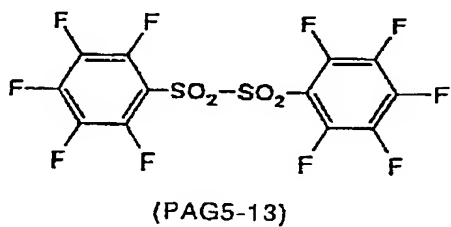
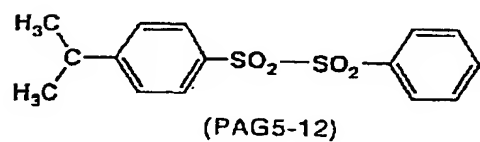
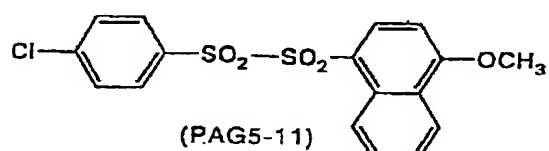
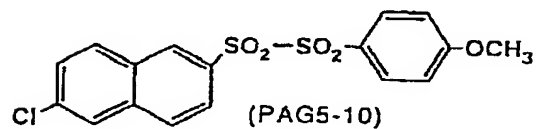
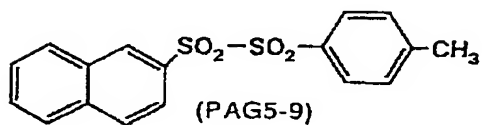
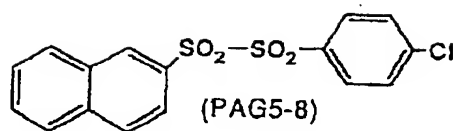
【0107】

【化47】

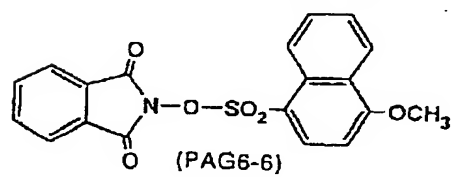
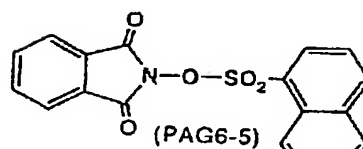
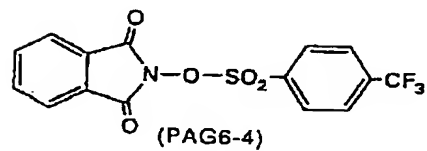
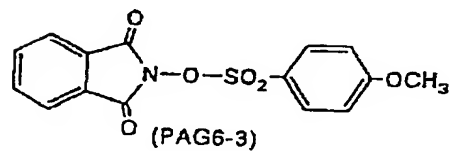
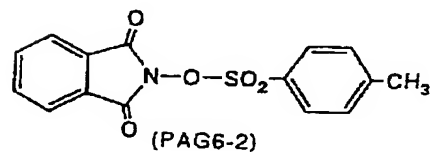
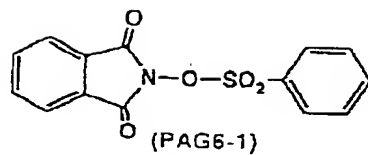


【0108】

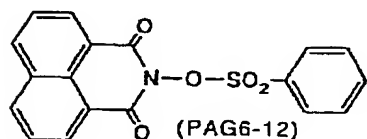
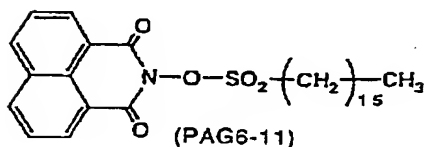
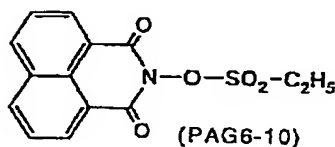
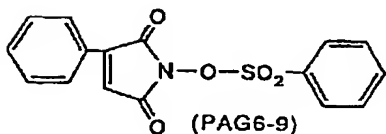
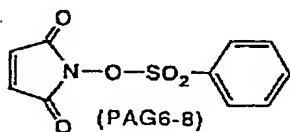
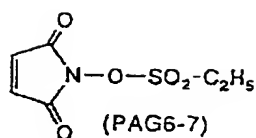
【化48】



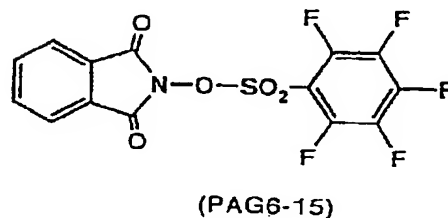
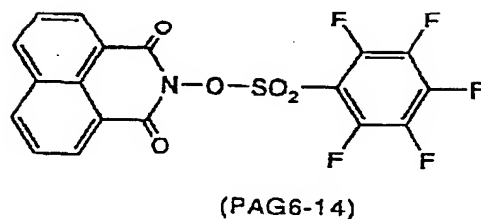
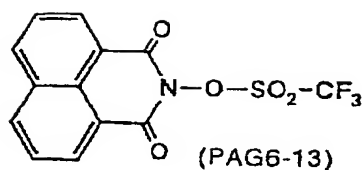
【0109】
【化49】



【0110】
【化50】



【0111】
【化51】



【0112】これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、本発明のネガ型レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.01～20重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは1～5重量%の範囲で使用される。

【0113】〔4〕本発明に使用されるその他の成分本発明の組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【0114】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明の樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0115】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0116】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-

1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

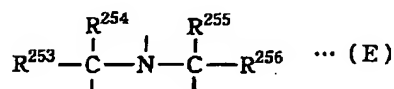
【0117】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい骨格として、下記式(A)~(E)で示される構造を挙げることができる。

【0118】

【化52】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0119】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換も

しくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-

アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0120】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0121】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0122】露光による酸発生率を向上させるために、更に下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフ

テン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザー1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルマリノ)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0123】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用することができる。

【0124】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成

(株)製)、メガファックF171、F173 (大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106 (旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロノ. 75、No. 95 (共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0125】本発明のネガ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで、塗布後に乾燥・塗膜形成させるため加熱処理を行うことが好ましい。この加熱処理により前記成分(B)の樹脂と成分(C)の化合物が架橋構造を形成する。ここで、加熱温度としては80℃以上が好ましく、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは120～160℃であり、加熱時間としては好ましくは30秒以上、より好ましくは1分以上、更に好ましくは1分～10分である。

【0126】また、露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0127】本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0128】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する

が、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0129】[合成例1((C)成分の化合物例(d2)の合成)]ヒドロキシアミン塩酸塩20.8g(0.30モル)をイオン交換水80mlに溶解し、この溶液に25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド109.4g(0.30モル)のイオン交換水50ml溶液を、氷冷下30分かけて添加した。更にヘキサヒドロフタル酸無水物46.3g(0.30モル)を加えて室温で1時間攪拌した後、4時間環流した。反応液を氷冷し、析出した粉体を濾過、水洗した。得られた粗結晶をアセトン/水から再結晶することにより、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド27.9gを得た。

【0130】[合成例2((C)成分の化合物例(d3)の合成)]合成例1のヘキサヒドロフタル酸無水物の代わりに5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物49.2g(0.30モル)を用い、その他は合成例1と同様にしてN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド29.4gを得た。

【0131】[合成例3((C)成分の化合物例(d3)の合成)]合成例1のヘキサヒドロフタル酸無水物の代わりに3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物49.8g(0.30モル)を用い、その他は合成例1と同様にしてN-ヒドロキシ-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド28.7gを得た。

【0132】[合成例4((C)成分の化合物例(d3)の合成)]合成例2にて得られたN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド17.9g(0.10モル)をTHF100mlに溶解し、この溶液にアセチルクロリド7.9g(0.10モル)を添加した。更にトリエチルアミンのTHF20ml溶液を氷冷下30分かけて添加した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L中に投入した。析出した粘張固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液：ヘキサン/酢酸エチル)にて精製し、N-アセトキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド15.7gを得た。

【0133】[合成例5((C)成分の化合物例(d3)の合成)]合成例2にて得られたN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド17.9g(0.10モル)をTHF100mlに溶解し、この溶液に10-カンファースルホニルクロリド25.1g(0.10モル)を添加した。更にトリエチルアミンのTHF20ml溶液を氷冷下30分かけて添加した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L中に投入した。析出した粘張固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液：ヘキサン/酢酸エチル)にて精製し、N-10-カンファースルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド24.5gを得た。

【0134】[合成例6 ((B) 成分の樹脂 (p-1) の合成)] トリシクロデカニルメタクリレート14.3g (0.065モル) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.3g (0.025モル) / メタクリル酸0.86g (0.010モル) を1-メトキシ-2-プロパノール60mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製: 商品名V-65) 50mgを添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始剤各々50mgを追加した。更に3時間反応後、90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、本発明の樹脂 (p-1) 17.0gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 35.5×10^3 (分散度 (Mw/Mn) 2.8) であった。

【0135】[合成例7 ((B) 成分の樹脂 (p-2) の合成)] 合成例6のトリシクロデカニルメタクリレートの代わりに1-アダマンタンメタクリレート14.3g (0.065モル) を用い、その他は合成例6と同様に

して本発明の樹脂 (p-2) 17.3gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 33.9×10^3 (分散度 (Mw/Mn) 2.7) であった。

【0136】[合成例8 ((B) 成分の樹脂 (p-3) の合成)] トリシクロデカニルメタクリレート13.2g (0.060モル) / 化合物例 (b4) のモノマー5.5g (0.030モル) / メタクリル酸0.86g (0.010モル) を用い、その他は合成例6と同様にして本発明の樹脂 (p-3) 16.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均 (Mw: ポリスチレン換算) で 34.8×10^3 (分散度 (Mw/Mn) 2.7) であった。

【0137】[合成例9~20 (本発明の (B) 成分の樹脂の合成)] 以下、合成例6~8と同様にして、下記表1に示す本発明の樹脂を合成した。使用したモノマーの仕込みモル比、及び生成した樹脂の重量平均分子量を合わせて表1に示す。

【0138】

【表1】

表1. 本発明の樹脂の合成

合成例	本発明の樹脂	使用した構造単位 (モル%比)	重量平均分子量 (分散度)
9	(p-4)	(a11) / (b1) / (c2) (65 / 25 / 10)	25.2×10^3 (2.6)
10	(p-5)	(a13) / (b7) / (c5) (60 / 30 / 10)	28.6×10^3 (2.5)
11	(p-6)	(a16) / (b11) / (c8) (60 / 25 / 15)	27.1×10^3 (2.6)
12	(p-7)	(a19) / (b2) / (c9) (60 / 25 / 15)	26.7×10^3 (2.6)
13	(p-8)	(a20) / (b14) / (c2) (55 / 30 / 15)	25.1×10^3 (2.6)
14	(p-9)	(a25) / (b6) / (c9) (60 / 25 / 15)	29.5×10^3 (2.7)
15	(p-10)	(a26) / (b4) / (c2) (55 / 30 / 15)	21.2×10^3 (2.7)
16	(p-11)	(a27) / (b14) / アクリロニトリル (20 / 50 / 30)	22.8×10^3 (2.4)
17	(p-12)	(a30) / (b7) / (c5) (55 / 30 / 15)	35.3×10^3 (2.9)
18	(p-13)	(a19) / (b9) / (c4) / アクリロニトリル (55 / 20 / 10 / 15)	32.4×10^3 (2.8)
19	(p-14)	(a10) / (b17) / (c9) (50 / 35 / 15)	30.7×10^3 (2.7)
20	(p-15)	(a23) / (b14) / (c5) (60 / 30 / 10)	24.9×10^3 (2.6)

【0139】実施例1 (光学濃度と光架橋性の測定) 下記表2に示される樹脂 (B) 1.0gと化合物 (C) 0.30g、更に化合物 (A) であるトリフェニルスルホニウムトリプレート0.01gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.0gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピ

ンコーターにて石英ガラス基板上に均一に塗布し、120℃で1分間ホットプレート上で加熱を行い、1μmのレジスト膜を形成させた。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、193nmの光学濃度は表2に示す通りであった。

【0140】

【表2】

表2. 本発明の樹脂の光学濃度測定結果

本発明の樹脂	本発明の化合物 (c)	193nmの光学濃度 (μm)
(p-1)	(d9)	0.35
(p-3)	(d20)	0.32
(p-5)	(d23)	0.33
(p-6)	(d28)	0.34
(p-7)	(d32)	0.32
(p-9)	(d41)	0.32
(p-10)	(d37)	0.34
(p-12)	(d53)	0.33
(p-14)	(d22)	0.32
(p-15)	(d47)	0.34
ポリ(ヒドロキシスチレン) (比較例)	—	1.5以上

【0141】表2の結果から、本発明の組成物の光学濃度測定値は比較例の組成物（樹脂としてポリ(ヒドロキシスチレン)（重量平均分子量：12000）を用いた組成物）の値より小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判る。またこれらの膜の光架橋性を確認するために、193nmにて全面露光、更に130℃にて1分間加熱した後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬させた。何れも膜減りは5%以下であり、架橋により十分に硬化していることが判った。

【0142】実施例2（耐ドライエッチング性の測定）
実施例1で調製された本発明のネガ型レジスト組成物と同様にして、表3に示す樹脂（1.0g）と化合物

(C)（0.30g）を用いて、レジスト組成物を作成し、それをシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で1分間ホットプレート上で加熱を行い、0.7 μm のレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置（CSE-1110）を用いて、 CF_4/O_2 （8/2）のガスに対するエッチング速度を測定したところ、表3に示す通りであった（エッチング条件：Power=500W、Pressure=4.6Pa、Gas Flow Rate=10sccm）。

【0143】

【表3】

表3. 本発明の樹脂の耐ドライエッチング速度測定結果

本発明の樹脂	本発明の化合物 (c)	エッチング速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)
(p-2)	(d44)	670
(p-3)	(d20)	720
(p-4)	(d46)	700
(p-6)	(d28)	680
(p-7)	(d32)	660
(p-8)	(d23)	690
(p-10)	(d37)	680
(p-12)	(d53)	690
(p-14)	(d22)	730
(p-15)	(d47)	700
ポリ(メチルメタクリレート) (比較例)	—	1250

【0144】表3の結果から、本発明の組成物のエッチング速度は比較例の組成物（樹脂としてポリ(メチルメ

タクリレート)（重量平均分子量：35500）を用いたもの）の値より小さく、十分な耐ドライエッチング性

を有することが判る。

【0145】実施例3（画像評価）

下記表4に示される樹脂（B）1.0gと化合物（C）0.30g、更に化合物（A）であるビス（4-tert-チルフェニル）ヨードニウムのパーフルオロブタンスルホン酸塩0.01gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.0gに溶解し、0.2 μ mのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で1分間ホットプレート上で加

熱乾燥を行い、0.4 μ mのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜上に、石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ、193nm光を照射した。露光後直ぐに130℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。これらについて感度、解像度を評価した結果を下記表4に示した。

【0146】

【表4】

表4. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度

本発明の樹脂	本発明の化合物(c)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)
(p-2)	(d44)	44	0.25
(p-4)	(d48)	45	0.25
(p-6)	(d28)	52	0.25
(p-7)	(d42)	48	0.25
(p-10)	(d23)	56	0.25
(p-13)	(d40)	45	0.25
(p-15)	(d42)	50	0.25

【0147】表4の結果から、本発明のレジスト組成物は、高感度で解像度が良好で、良好なネガ型のパターンを形成した。

【0148】

【発明の効果】本発明のネガ型レジスト組成物から形成されるレジストは、220nm以下の遠紫外光に対し高

い透過性を有し、且つ耐ドライエッチング性が良好である。更には220nm以下の遠紫外光（特に193nm光）を露光光源とする場合、高感度、高解像度であり、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 101/02

識別記号

FI

H01L 21/30

502R